



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0078720
(43) 공개일자 2019년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01B 35/12 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
C01B 35/121 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0179893
(22) 출원일자 2017년12월26일
심사청구일자 2017년12월26일

(71) 출원인
주식회사 포스코
경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)
재단법인 포항산업과학연구원
경북 포항시 남구 청암로 67 (효자동)
(주)포스코케미칼
경상북도 포항시 남구 신항로 110 (청림동)

(72) 발명자
민성환
경북 구미시 산동면 봉산리
김정환
경상북도 구미시 옥계북로 76, 영남빌딩 5층(옥계동)
송정훈
서울특별시 동작구 여의대방로10길 38, 102동 701호 (신대방동, 보라매롯데낙천대아파트)

(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

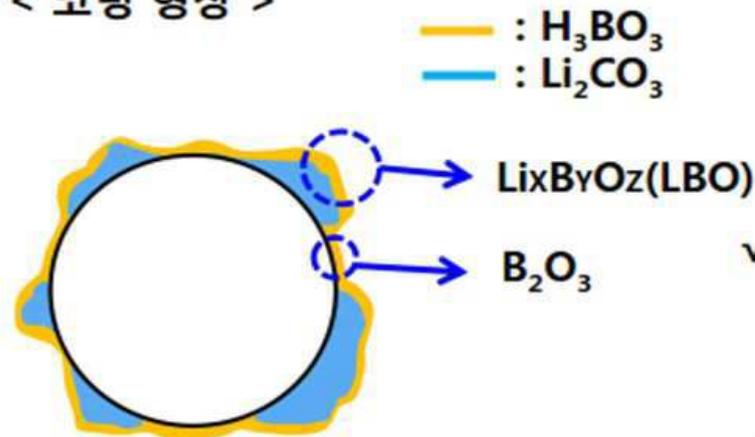
(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 대한 것으로, 코어 및 코팅층으로 구성되고, 상기 코어는 리튬 금속 산화물이고, 상기 코팅층은 보론을 포함하고, 상기 코팅층 내 보론 화합물은, 리튬 보론 산화물 및 보론 산화물을 포함하고, 상기 리튬 보론 산화물은, 전체 코팅층 내 70중량% 이상 및 99중량%이고, 상기 리튬 보론 산화물은, $Li_2B_4O_7$ 를 포함하고, 상기 리튬 보론 산화물 100중량%에 대해, $Li_2B_4O_7$ 의 함량은 55중량% 이상 및 99중량% 이하인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

대표도 - 도1

< 코팅 형상 >



(52) CPC특허분류

C01G 53/50 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

C01P 2004/84 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

코어 및 코팅층으로 구성되고,
상기 코어는 리튬 금속 산화물이고,
상기 코팅층은 보론을 포함하고,
상기 코팅층 내 보론 화합물은, 리튬 보론 산화물 및 보론 산화물을 포함하고,
상기 리튬 보론 산화물은, 전체 코팅층 내 70중량% 이상 및 99중량%이고,
상기 리튬 보론 산화물은, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 를 포함하고,
상기 리튬 보론 산화물 100중량%에 대해, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 의 함량은 55중량% 이상 및 99중량% 이하인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 리튬 보론 산화물은 Li_3BO_3 를 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 리튬 보론 산화물 100중량%에 대해, B_2O_3 의 함량은 20 중량% 이하인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 리튬 보론 산화물 100중량%에 대해, Li_3BO_3 의 함량은 1 중량% 이하인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 5

금속 수산화물 전구체를 준비하는 단계;
상기 금속 수산화물 전구체 및 리튬 원료 물질을 혼합 후 소성하여 리튬 금속 산화물을 수득하는 단계;
상기 리튬 금속 산화물을 수세하는 단계; 및
상기 수세된 리튬 금속 산화물 및 코팅 물질을 혼합 후 열처리하여 양극 활물질을 수득하는 단계;
를 포함하고,
상기 코팅 물질은 보론을 포함하고,
상기 수득된 양극 활물질은, 코어 및 코팅층으로 구성되고, 상기 코어는 리튬 금속 산화물이고,

상기 코팅층 내 보론 화합물은, 리튬 보론 산화물 및 보론 산화물을 포함하고,

상기 리튬 보론 산화물은, 전체 코팅층 내 70중량% 이상 및 99중량%이고,

상기 리튬 보론 산화물은, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 를 포함하고,

상기 리튬 보론 산화물 100중량%에 대해, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 의 함량은 55중량% 이상 및 99중량% 이하인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 수세된 리튬 금속 산화물 및 코팅 물질을 혼합 후 소성하여 양극 활물질을 획득하는 단계;에서,

수세된 리튬 금속 산화물의 잔류 리튬은 2,000 내지 3,000ppm이고,

소성 온도는 350℃ 초과 및 450℃ 미만인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 금속 수산화물 전구체 및 리튬 원료 물질을 혼합 후 소성하여 리튬 금속 산화물을 획득하는 단계;에서, 리튬 원료 물질은 LiOH 인 것인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 수세된 리튬 금속 산화물 및 코팅 물질을 혼합 후 소성하여 양극 활물질을 획득하는 단계;에서,

수세된 리튬 금속 산화물의 잔류 리튬은 1,000 내지 2,000ppm이고,

소성 온도는 250℃ 초과 및 350℃ 미만인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 금속 수산화물 전구체 및 리튬 원료 물질을 혼합 후 소성하여 리튬 금속 산화물을 획득하는 단계;에서, 리튬 원료 물질은 Li_2CO_3 인 것인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극,

음극, 및

상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 전해질

을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 보론 코팅 시 생성되는 리튬 보론 산화물 및 보론 산화물의 양이 제어된 양극 활물질에 대한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 휴대용 전자기기의 소형화 및 경량화 추세와 관련하여 이들 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고성능화 및 대용량화에 대한 필요성이 높아지고 있다.

[0004] 전지는 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 발생시키는 것이다. 이러한 전지 중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션/디인터칼레이션될 때의 화학전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 리튬 이차 전지가 있다.

[0005] 상기 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 물질을 양극과 음극 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 전해질을 충전하여 제조한다.

[0006] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 복합금속 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), LiMnO_2 등의 복합금속 산화물들이 연구되고 있다.

[0007] 그 중 리튬 니켈계 산화물은 코발트계 산화물보다 비용이 저렴하면서도 4.3 V로 충전되었을 때 높은 방전 용량을 나타내는 바, 도핑된 리튬 니켈계 산화물의 가역 용량은 LiCoO_2 의 용량(약 165 mAh/g)을 초과하는 약 200 mAh/g에 근접한다. 따라서 리튬 니켈계 양극 활물질은 약간 낮은 방전 전압과 체적 밀도(volumetric density)에도 불구하고 개선된 에너지 밀도를 가짐으로써 고용량 전지에 상용화되고 있다.

[0008] 그런데 리튬 니켈계 양극 활물질들의 큰 문제점은 합성시 표면에 잔류하게 되는 Li_2CO_3 와 LiOH 와 같은 리튬 불순물의 존재이다. 표면에 잔류하는 리튬 불순물들은 공기중의 CO_2 나 H_2O 와 반응하여 Li_2CO_3 를 형성하게 된다. 이러한 Li_2CO_3 는 초기 비가역 용량을 형성하고, 표면의 리튬 이온 이동을 방해하는 등의 문제를 야기할 뿐 아니라 전기화학 반응 중에 분해 반응에 의해 가스 발생의 주범이 되기도 한다.

[0009] 이에, 니켈계 양극 활물질의 구조 안정성 확보 및 표면의 부반응 억제를 위한 연구가 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 개선된 특성의 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다. 보다 구체적으로, 보론 코팅 시 생성되는 리튬 보론 산화물 및 보론 산화물의 양이 제어된 양극 활물질을 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 구현예에서는, 코어 및 코팅층으로 구성되고, 상기 코어는 리튬 금속 산화물이고, 상기 코팅층은 보론을 포함하고, 상기 코팅층 내 보론 화합물은, 리튬 보론 산화물 및 보론 산화물을 포함하고, 상기 리튬 보론 산화물은, 전체 코팅층 내 70중량% 이상 및 99중량%이고, 상기 리튬 보론 산화물은, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 를 포함하고, 상기 리튬 보론 산화물 100중량%에 대해, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 의 함량은 55중량% 이상 및 99중량% 이하인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0014] 상기 리튬 보론 산화물은 Li_3BO_3 를 더 포함할 수 있다.

[0015] 상기 리튬 보론 산화물 100중량%에 대해, B_2O_3 의 함량은 20 중량% 이하일 수 있다.

- [0016] 상기 리튬 보론 산화물 100중량%에 대해, Li_3BO_3 의 함량은 1 중량% 이하일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 금속 수산화물 전구체를 준비하는 단계; 상기 금속 수산화물 전구체 및 리튬 원료 물질을 혼합 후 소성하여 리튬 금속 산화물을 수득하는 단계; 상기 리튬 금속 산화물을 수세하는 단계; 및 상기 수세된 리튬 금속 산화물 및 코팅 물질을 혼합 후 열처리하여 양극 활물질을 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 코팅 물질은 보론을 포함하고, 상기 수득된 양극 활물질은, 코어 및 코팅층으로 구성되고, 상기 코어는 리튬 금속 산화물이고, 상기 코팅층 내 보론 화합물은, 리튬 보론 산화물 및 보론 산화물을 포함하고, 상기 리튬 보론 산화물은, 전체 코팅층 내 70중량% 이상 및 99중량%이고, 상기 리튬 보론 산화물은, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 를 포함하고, 상기 리튬 보론 산화물 100중량%에 대해, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 의 함량은 55중량% 이상 및 99중량% 이하인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0019] 상기 수세된 리튬 금속 산화물 및 코팅 물질을 혼합 후 소성하여 양극 활물질을 수득하는 단계;에서, 수세된 리튬 금속 산화물의 잔류 리튬은 2,000 내지 3,000ppm이고, 소성 온도는 350℃ 초과 및 450℃ 미만일 수 있다.
- [0020] 상기 금속 수산화물 전구체 및 리튬 원료 물질을 혼합 후 소성하여 리튬 금속 산화물을 수득하는 단계;에서, 리튬 원료 물질은 LiOH 일 수 있다.
- [0021] 상기 수세된 리튬 금속 산화물 및 코팅 물질을 혼합 후 소성하여 양극 활물질을 수득하는 단계;에서, 수세된 리튬 금속 산화물의 잔류 리튬은 1,000 내지 2,000ppm이고, 소성 온도는 250℃ 초과 및 350℃ 미만일 수 있다.
- [0022] 상기 금속 수산화물 전구체 및 리튬 원료 물질을 혼합 후 소성하여 리튬 금속 산화물을 수득하는 단계;에서, 리튬 원료 물질은 Li_2CO_3 일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극, 및 상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0025] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지는 용량, 고율 방전효과, 및 수명 특성, C-rate 특성 등이 개선될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 보론 코팅에 대한 개략 반응식이다.
- 도 2은 본 발명의 일 실시예에 따른 코인셀 데이터이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 코인셀 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하, 본 발명의 구현 예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0032] 양극 활물질

- [0033] 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질은, 코어 및 코팅층으로 구성되고, 상기 코어는 리튬 금속 산화물이고, 상기 코팅층은 보론을 포함하고, 상기 코팅층 내 보론 화합물은, 리튬 보론 산화물 및 보론 산화물을 포함하고, 상기 리튬 보론 산화물은, 전체 코팅층 내 70중량% 이상 및 99중량%이고, 상기 리튬 보론 산화물은, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 를

포함하고, 상기 리튬 보론 산화물 100중량%에 대해, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 의 함량은 55중량% 이상 및 99중량% 이하일 수 있다.

[0034] 보다 구체적으로, 보론 코팅 시 리튬 보론 산화물과 보론 산화물의 비율 및 리튬 보론 산화물의 2가지 형태의 함량을 제어한 양극 활물질일 수 있다.

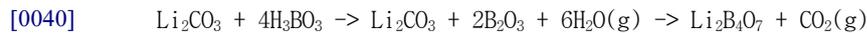
[0035] 이러한 범위의 제안으로부터 전기 전도도, 전해액과의 부반응 억제 등의 효과의 적절한 범위를 제어할 수 있다.

[0036] 구체적인 예를 들어, B_2O_3 는 전해액과의 부반응 억제에 의한 고온수명, 고온저장 등 긍정적인 역할을 할 수 있으나, 전기 전도성을 저하시켜 셀의 저항을 증가시키는 부정적인 역할을 하기도 한다.

[0037] 이에 본 발명자들은 리튬 보론 산화물 및 보론 산화물의 함량을 적절히 제어하여 가장 최적의 코팅 물질의 범위를 찾아내었다.

[0038] 구체적인 리튬 보론 산화물 및 보론 산화물의 생성 반응식은 다음과 같다.

[0039] [반응식 1]



[0041] [반응식 2]



[0044] 보론 코팅을 위한 원료 물질(예를 들어, H_3BO_3)와 리튬 원료 물질이 반응하여 리튬 보론 산화물이 생성되게 된다. 만약, 리튬 원료 물질과의 접촉되지 않는다면, B_2O_3 산화물이 생성될 수 있다. 도 1은 구형의 양극 활물질의 보론 산화물 생성 부분에 대해 개략적으로 도시하고 있다.

[0045] 보다 구체적으로 제어하기 위한 구체적인 방법을 설명하도록 한다.

[0047] **리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법**

[0048] 본 발명의 일 구현예에서는, 금속 수산화물 전구체를 준비하는 단계; 상기 금속 수산화물 전구체 및 리튬 원료 물질을 혼합 후 소성하여 리튬 금속 산화물을 수득하는 단계; 상기 리튬 금속 산화물을 수세하는 단계; 및 상기 수세된 리튬 금속 산화물 및 코팅 물질을 혼합 후 열처리하여 양극 활물질을 수득하는 단계;를 포함하는 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0049] 이에 따라 제조된 양극 활물질에 대한 구체적인 설명은 전술한 바와 같다.

[0050] 구체적으로 하기 방법을 통해 양극 활물질을 제조하였다.

[0051] 금속 산화물 전구체를 제조하기 위하여, 원재료인 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 계량한 후 증류수에 용해시킨다. 용해된 금속수화물 용액은 반응기에서 암모니아, 가성소다와 함께 반응하여 침전 된다. 침전된 슬러리는 압력 여과기(filter press)를 이용하여 수세 및 고/액 분리를 하고, 고압의 프레스 에어(Fresh Air)를 이용하여 잔여 수분을 제거하였다.

[0052] 고액 분리된 활물질은 100 내지 200 유동층 건조기를 이용하여 건조하였다. 건조된 전구체는 LiOH 또는 Li_2CO_3 와 혼합한 후 혼합된 전구체 4.0kg을 물라이트(mullite) 재질의 내화갑(saggar)에 충전한 후, 소결로에서 공기(air)분위기로 소성온도 700 내지 900 조건에서 승온속도 1.0 내지 4.0/min로 소성한다.

[0053] 이후 보론 원료 물질인 H_3BO_3 와 혼합 후 열처리하여 최종 양극 활물질을 수득할 수 있다.

[0055] 구체적인 예를 들어, 리튬 원료 물질은 LiOH 일 수 있다. 이 경우, 상기 반응식 1 및 2에 따라, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 및 Li_3BO_3 화합물이 모두 생성될 수 있다.

[0056] 상기 수세된 리튬 금속 산화물 및 코팅 물질을 혼합 후 소성하여 양극 활물질을 수득하는 단계;에서, 수세된 리

튴 금속 산화물의 잔류 리튬은 2,000 내지 3,000ppm이고, 소성 온도는 350℃ 초과 및 450℃ 미만일 수 있다.

[0057] 이 때 구체적인 온도 조건은 350℃ 초과 및 450℃ 미만이며, 이 때 코팅층 내 화합물 변화는 다음 표 1과 같다.

표 1

소입경, ppm		LiXBYOZ(LBO)	Li ₂ CO ₃	LiOH
수세 및 건조		-	2,661	1,129
열처리온도, °C	300	1,389	2,424	1,082
	350	1,201	2,365	1,197
	400	1,197	2,110	2,012
	450	1,015	2,561	2,745

[0058]

[0060] 상기 반응식 고려하면, <열처리 온도 400도>에서 Li₂CO₃ 와 반응한 Boron은 약 309 ppm이고, 나머지 91 ppm은 B₂O₃ 만드는 데 사용되었음을 알 수 있다.

[0061] 따라서, 최종 물질의 코팅 생성물은 "Li₂B₄O₇(약 1,256 ppm) + B₂O₃(약 293 ppm)"으로 추정된다.

[0062] 참고로, <열처리 온도 350도> 최종 물질의 코팅 생성물은 "Li₂B₄O₇(약 676 ppm) + Li₃BO₃(약 524 ppm) + B₂O₃(약 502 ppm)"으로 추정되며, 열처리 온도가 낮아짐에 따라 LBO중 Li₃BO₃의 비율이 점점 증가함 동시에 B₂O₃의 함량이 증가하게 된다.

[0063] 참고로, <열처리 온도 450도> 최종 물질의 코팅 생성물은 "Li₂B₄O₇(약 225 ppm) + Li₃BO₃(약 790 ppm) + B₂O₃(약 759 ppm)"으로 추정되며, 열처리 온도가 높아짐에 따라 LBO중 Li₃BO₃의 비율이 점점 증가함 동시에 B₂O₃의 함량이 증가하게 된다.

표 2

[0064]

열처리 온도	Li ₂ B ₄ O ₇	Li ₃ BO ₃	B ₂ O ₃
350℃	676ppm	524ppm	502ppm
	40중량%	30중량%	30중량%
400℃	1256ppm		293ppm
	81중량%		19중량%
450℃	225ppm	790ppm	759ppm
	12.5중량%	44.5중량%	43중량%

[0065] 도 2는 리튬 원료 물질을 LiOH로 사용한 전술한 활물질을 이용하여 제조한 코인셀의 평가 결과이다. 구체적인 코인 셀의 제조 방법은 다음과 같다.

[0066] 상기 얻어진 양극 활물질과 도전재(Denka black), 바인더(PVDF)의 질량비가 94:3:3가 되도록 N-메틸-2피롤리돈(NMP) 용매에서 균일하게 혼합하였다. 상기의 혼합물을 알루미늄 호일에 고르게 Doctor blade를 이용하여 casting 한 후 100 내지 200 진공오븐에서 12시간 진공 건조한 후 롤프레스에서 압착하여 양극 극판을 제조하였다. 상대 전극으로 Li-metal을 사용하고, 전해액으로 에틸렌카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(EMC) = 1:2인 혼합용매에 1몰의 LiPF₆ 염을 녹여 전해액으로 사용하여 통상적인 제조방법에 따라 반쪽 전지(half coin cell)를 제조하였다.

[0067] 도 2에서 알 수 있듯이, 400℃ 열처리 온도에서 가장 우수한 전지 특성을 보인다. 이는 잔류 리튬의 평가 결과와도 일치한다.

[0069] 구체적인 예를 들어, 리튬 원료 물질은 Li₂CO₃일 수 있다. 이 경우, 상기 반응식 1 및 2에 따라, Li₂B₄O₇ 화합물

이 대부분일 수 있다.

[0070] 상기 수세된 리튬 금속 산화물 및 코팅 물질을 혼합 후 소성하여 양극 활물질을 수득하는 단계;에서, 수세된 리튬 금속 산화물의 잔류 리튬은 1,000 내지 2,000ppm이고, 소성 온도는 250℃ 초과 및 350℃ 미만일 수 있다.

[0071] 이에 대한 설명은 하기 표 3를 참조할 수 있다.

표 3

소입경, ppm		LiXBYOZ	Li ₂ CO ₃	LiOH
수세 및 건조		-	1,672	1,321
열처리 온도, °C	250	1,056	1,425	1,045
	300	1,253	1,191	946
	350	1,178	1,134	1,347
	400	1,207	1,094	2,335
	450	1,025	1,215	2,752

[0072]

[0074] 상기 반응식 고려하면, 열처리 온도 300도 에서 Li₂CO₃ 와 반응한 Boron은 약 314 ppm이고, 나머지 약 86 ppm이 B₂O₃ 만드는 데 사용되었음을 알 수 있다.

[0075] 따라서, 최종 물질의 코팅 생성물은 "Li₂B₄O₇(약 1,229 ppm) + B₂O₃(약 291 ppm)"으로 추정된다.

[0076] 참고로, <열처리 온도 250도> 최종 물질의 코팅 생성물은 "Li₂B₄O₇(약 563 ppm) + Li₃BO₃(약 493 ppm) + B₂O₃(약 609 ppm)"으로 추정되며, 열처리 온도가 낮아짐에 따라 LBO중 Li₃BO₃의 비율이 점점 증가하는 경향을 보이며, 동시에 B₂O₃의 함량이 증가하는 것을 알 수 있다.

[0077] 참고로, <열처리 온도 400도> 최종 물질의 코팅 생성물은 "Li₂B₄O₇(약 1207 ppm) + B₂O₃(약 296 ppm)"으로 추정되며, 열처리 온도가 높아짐에 따라 LiOH의 양이 점점 증가하는 것을 알 수 있다. (이 때의 LiOH허용 수치를 2,000 ppm 이하로 제한함)

[0078] 참고로, <열처리 온도 450도> 최종 물질의 코팅 생성물은 "Li₂B₄O₇(약 1207 ppm) + B₂O₃(약 296 ppm)"으로 추정되며, 열처리 온도가 높아짐에 따라 B₂O₃의 함량이 증가하며 동시에 LiOH의 양도 증가하는 것을 알 수 있다.

표 4

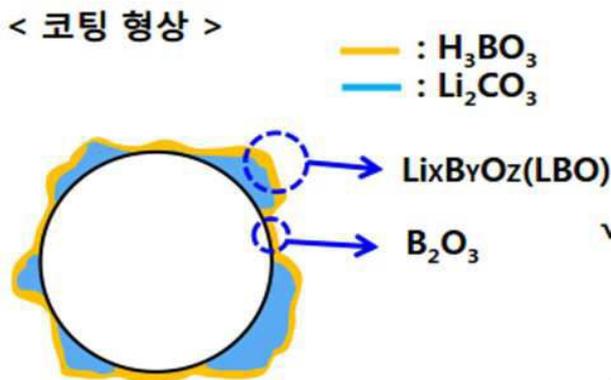
열처리 온도	Li ₂ B ₄ O ₇	Li ₃ BO ₃	B ₂ O ₃
250 °C	563ppm	493ppm	609ppm
	34중량%	30중량%	36중량%
300 °C	1229ppm		291ppm
	80중량%		20중량%
400 °C	1207ppm		296ppm
	80중량%		20중량%
450 °C	1207		296
	80중량%		20중량%

[0081] 도 3은 리튬 원료 물질을 Li₂CO₃로 사용했을 때의 코인셀 평가 결과이다. 열처리 온도가 300℃ 부근에서 우수한 전지 특성을 보인다. 이는 잔류 리튬의 평가 결과와도 일치한다.

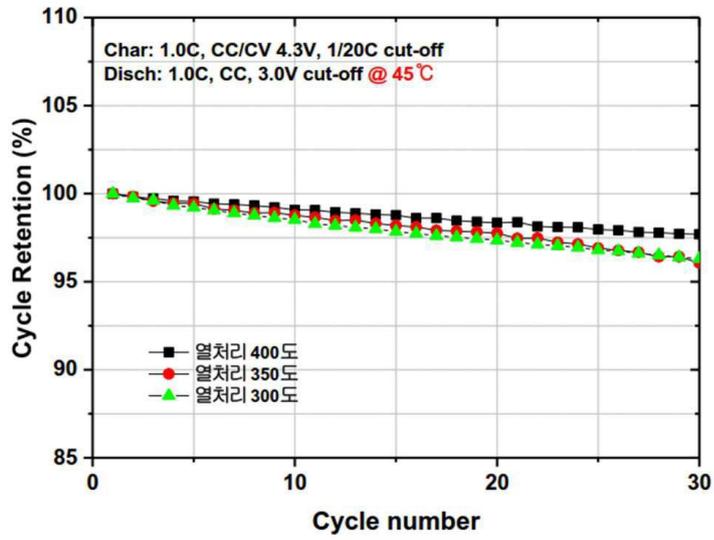
- [0083] **리튬 이차 전지**
- [0084] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 전술한 양극 활물질을 포함하는 양극,
- [0085] 음극, 및 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0086] 상기 양극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다.
- [0087] 상기 집전체로는 알루미늄을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0088] 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질, 바인더, 그리고 선택적으로 도전재를 포함한다.
- [0089] 상기 바인더는 예를 들어 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등일 수 있다.
- [0090] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로, 전지에서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하다. 도전재의 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0091] 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질 층을 포함한다.
- [0092] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0093] 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질, 바인더 조성물, 및/또는 도전재를 포함한다.
- [0094] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [0095] 상기 음극 활물질과 바인더 조성물, 도전재에 대한 설명은 생략한다.
- [0096] 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다. 상기 비수성 유기 용매와 리튬염은 상용되는 것이라면 제한 없이 적용될 수 있으므로 자세한 설명은 생략한다.
- [0098] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

